

## Photolyses of benzenetetracarboxylic dianhydrides in low-temperature matrices

著者	Moyama Masaya
内容記述	Thesis (Ph. D. in Science)--University of Tsukuba, (A), no. 1963, 1998.7.24
発行年	1998
その他のタイトル	低温マトリックス中でのベンゼンテトラカルボン酸二無水物の光分解反応
URL	<a href="http://hdl.handle.net/2241/5328">http://hdl.handle.net/2241/5328</a>

氏 名 (本 籍)	守 山 雅 也 (香 川 県)
学 位 の 種 類	博 士 (理 学)
学 位 記 番 号	博 甲 第 1,963 号
学位授与年月日	平成10年 7 月 24 日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
学 位 論 文 題 目	Photolyses of Benzenetetracarboxylic Dianhydrides in LowTemperature Matrices (低温マトリックス中でのベンゼンテトラカルボン酸二無水物の光分解反応)
主 査	筑波大学併任教授 理学博士 矢 部 明 (工業技術院物質工学工業技術研究所)
副 査	筑波大学教授 工学博士 細 見 彰
副 査	筑波大学教授 理学博士 櫻 木 宏 親
副 査	筑波大学教授 理学博士 新 井 達 郎

## 論 文 の 内 容 の 要 旨

有機光化学反応において、さまざまな短寿命の反応性中間体が関与しており、その構造や反応性を解明することは重要な課題である。それらの反応性中間体を直接に観測する手法として、レーザーフラッシュホトリシス法や低温マトリックス単離法が行われている。ここでは、低温マトリックス法を用いて、ベンズジインの直接観測を試みている。ベンズジインは、ベンゼン環に二つの三重結合を有する1,4-ベンズジインと1,3-ベンズジインとが理論的研究により予測されているが、その存在を直接観測する研究は報告されていなかった。本研究は、ベンゼンテトラカルボン酸二無水物の低温 (12~17 K) マトリックス中におけるレーザー光分解反応過程を赤外 (IR) および紫外可視吸収 (UV-vis) スペクトル法などにより追跡し、ベンズジインの直接観測を試み、その存在あるいは反応への関与を検討している。

アルゴンマトリックス中に単離された1,2,4,5-ベンゼンテトラカルボン酸二無水物に対して、XeClエキシマレーザー (308nm), KrFエキシマレーザー (248nm), ArFエキシマレーザー (193nm) を段階的に順次照射するとともに、IRおよびUV-visスペクトル法や補促剤との反応生成物の同定などにより、光分解過程を追跡し、逐次生成する中間体を同定した。この結果、初期段階においてはCO<sub>2</sub>とCOの段階的な脱離によるベンゾシクロプロペノンおよびベンザイン構造の中間体の生成が確認された。さらに、CO<sub>2</sub>とCOの徹底した脱離を進めた結果、C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>化学種の生成、そして最終生成物として1,3,5-ヘキサトリインと1,3-ブタジインを確認した。C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>化学種の生成において、1,4-ベンズジインの直接観測には至らなかったが、芳香環の開裂したC<sub>6</sub>H<sub>2</sub>中間体の存在を推定するとともに、その前駆体としての1,4-ベンズジインの関与を示唆した。

次に、1,3-ベンズジインの生成を検討するために、期待される前駆体としての1,2,3,4-ベンゼンテトラカルボン酸二無水物のレーザー光分解を行った。1,2,4,5-体の場合と同様なCO<sub>2</sub>とCOの完全脱離が進み、最終的にC<sub>6</sub>H<sub>2</sub>化学種が得られた。1,2,4,5-体と1,2,3,4-体の両者から生成したC<sub>6</sub>H<sub>2</sub>種の相違を注意深く検討した結果、1,3-ベンズジインの生成とともに、1,4-ベンズジインへの異性化を経ての1,3,5-ヘキサトリインの生成が示唆された。

前述のように、二種の酸無水物の光分解では、ベンズジインの関与は示唆されたものの、直接観測はできなかった。ベンズジイン構造を安定化させる誘導体として検討するために、1,4-ビス (トリフルオロメチル) -2,3,5,6-ベンゼンテトラカルボン酸二無水物のレーザー光分解を行った。同様なCO<sub>2</sub>とCOの脱離過程を逐次的に追跡し、XeClレーザー照射後にKrFレーザーを照射した結果、CO<sub>2</sub>とCOの完全脱離により生成したC<sub>6</sub>(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>種の

IRスペクトルにおいて、芳香環骨格振動領域に位置する $1466\text{cm}^{-1}$ 吸収を見いだした。このIRスペクトルの帰属は分子軌道法による計算結果も支持しており、また、最終生成物ヘキサトリインのトリフルオロメチル置換体生成の確認などから、対応するIRスペクトルは1,4-ビス（トリフルオロメチル）ベンズジインであることが結論された。これにより、ベンズジイン構造を有する化学種をはじめて直接観測することができた。

## 審 査 の 結 果 の 要 旨

有機光化学反応において、ベンザインの生成とその構造や反応性の研究は30年余りに亘って活発な研究が進められすでに多くの成果が現れているが、ベンズジインについての研究はベンザインを越える更なる難関さのために、ほとんど着手されていない状況であった。

本論文の著者は、高度の技術を要する低温マトリックス法を駆使するだけでなく、エキシマレーザー照射を導入し、多段階の逐次光分解反応を制御する手法へと進展させて、酸無水物の光分解反応過程を検討したことは高く評価される。特に、 $\text{CO}_2$ と $\text{CO}$ の完全な脱離反応への過程を詳細に追跡し、 $\text{C}_6\text{H}_2$ 化学種の生成とヘキサトリイン生成を確認している。さらに、当初のベンズジインの直接観測の狙いを達成するために、トリフルオロメチル置換体において、ベンズジイン構造の存在することを初めて見いだしたことは注目に値する。これらの結果は、有機光化学のみならず、反応性中間体、構造化学分野などからも注目され、高い評価を得ている。

よって、著者は博士（理学）の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。